

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005564

International filing date: 25 March 2005 (25.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-097958  
Filing date: 30 March 2004 (30.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 June 2005 (24.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 3 0 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 7 9 5 8

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 9 7 9 5 8

出 願 人  
Applicant(s): 日本板硝子株式会社

2 0 0 5 年 6 月 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	K2030410
【あて先】	特許庁長官 殿
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社 内
【氏名】	梶原 啓介
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社 内
【氏名】	水越 直哉
【特許出願人】	
【識別番号】	000004008
【氏名又は名称】	日本板硝子株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100128152
【弁理士】	
【氏名又は名称】	伊藤 俊哉
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	012298
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0314277

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

ヨウ素価が 120 以下のニトリル基含有高飽和重合体ゴムラテックスと、  
フェノール樹脂と、  
レゾルシンーホルムアルデヒド水溶性縮合物とを、  
含むことを特徴とする繊維コード被覆用組成物。

【請求項 2】

前記組成物は、さらに、前記高飽和重合体ゴムラテックスを除くゴムラテックスを含む  
請求項 1 に記載の繊維コード被覆用組成物。

【請求項 3】

前記高飽和重合体ゴムラテックス 30～95%、  
前記ゴムラテックス 0～70%、  
前記フェノール樹脂 0.01～30%、  
前記レゾルシンーホルムアルデヒド水溶性縮合物 2～15%、  
である請求項 1 または 2 に記載の繊維コード被覆用組成物。

【請求項 4】

前記組成物が、質量%で表示して、  
前記高飽和重合体ゴムラテックス 40～85%、  
前記ゴムラテックス 0～60%、  
前記フェノール樹脂 0.03～20%、  
前記レゾルシンーホルムアルデヒド水溶性縮合物 3～12%、  
である請求項 3 に記載の繊維コード被覆用組成物。

【請求項 5】

前記ゴムラテックスは、ブタジエーン-スチレン共重合体ラテックス、ジカルボキシル化  
ブタジエーン-スチレン共重合体ラテックス、ビニルピリジン-ブタジエーン-スチレンター  
ポリマーラテックス、イソブレンゴムラテックス、クロロブレンゴムラテックス、クロロ  
スルホン化ポリエチレンラテックス、ヨウ素価が 120 を超えるアクリロニトリル-ブタ  
ジエーン共重合体ラテックスからなる群より選ばれた少なくとも 1 種類である請求項 2～4  
のいずれか 1 項に記載の繊維コード被覆用組成物。

【請求項 6】

ヨウ素価が 120 以下のニトリル基含有高飽和重合体ゴムラテックスと、  
フェノール樹脂と、  
レゾルシンーホルムアルデヒド水溶性縮合物とを、  
含む組成物で被覆されていることを特徴とするゴム補強用繊維コード。

【請求項 7】

前記組成物は、さらに、前記高飽和重合体ゴムラテックスを除くゴムラテックスを含む  
請求項 6 に記載のゴム補強用繊維コード。

【請求項 8】

前記組成物は、質量%で表示して、  
前記高飽和重合体ゴムラテックス 30～95%、  
前記ゴムラテックス 0～70%、  
前記フェノール樹脂 0.01～30%、  
前記レゾルシンーホルムアルデヒド水溶性縮合物 2～15%、  
である請求項 6 または 7 に記載のゴム補強用繊維コード。

【請求項 9】

前記組成物は、質量%で表示して、  
前記高飽和重合体ゴムラテックス 40～85%、  
前記ゴムラテックス 0～60%、  
前記フェノール樹脂 0.03～20%、  
前記レゾルシンーホルムアルデヒド水溶性縮合物 3～12%、

である請求項 8 に記載のゴム補強用繊維コード。

【請求項 1 0】

前記高飽和重合体ゴムラテックスを除く前記ゴムラテックスは、ブタジエーン-スチレン共重合体ラテックス、ジカルボキシル化ブタジエーン-スチレン共重合体ラテックス、ビニルピリジン-ブタジエーン-スチレンターポリマーラテックス、イソプレンゴムラテックス、クロロプレンゴムラテックス、クロロスルホン化ポリエチレンラテックス、ヨウ素価が 1 2 0 を超えるアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックスからなる群より選ばれた少なくとも 1 種類である請求項 7 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のゴム補強用繊維コード。

【請求項 1 1】

前記ゴム補強用繊維コードの繊維質量に対し、前記被覆用組成物が固形分量で 5 ～ 4 0 質量 % の割合で被覆されている請求項 6 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載のゴム補強用繊維コード。

【請求項 1 2】

前記ゴム補強用繊維コードが、さらに別の被覆用組成物で被覆されている請求項 6 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載のゴム補強用繊維コード。

【請求項 1 3】

前記繊維が、ガラス繊維、アラミド繊維または炭素繊維のうちのいずれかである請求項 6 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載のゴム補強用繊維コード。

【請求項 1 4】

請求項 6 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載のゴム補強用繊維コードで補強されたゴム製品。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 繊維コード被覆用組成物、それを用いたゴム補強用繊維コード、およびそれを用いたゴム製品

【技術分野】

【０００１】

本発明は、繊維コード被覆用組成物、それを用いたゴム補強用繊維コード、およびそれを用いたゴム製品に関する。

【背景技術】

【０００２】

ゴムベルト等のゴム製品の補強材として、ガラス繊維やアラミド繊維等の補強用繊維コードが広く用いられる。また、自動車の内燃機関のカムシャフト駆動に使われる歯付きベルトは、適切なタイミングを維持するために、高度な寸法安定性が要求されている。さらに、近年はカムシャフト駆動だけでなく、インジェクションポンプなど補機の駆動や産業機械の動力伝達用途など、高負荷に耐える高強度や高弾性力が要求されている。

【０００３】

これらのゴム製品は、繰り返し屈曲応力を受けるため、屈曲疲労を生じて性能が低下し、補強材とゴムマトリクスの上に剥離が生じる。また、補強用繊維コードが摩耗し、強度低下が生じやすい。このような現象は、熱および水分によって加速される傾向にある。このため、補強用繊維コードには種々の処理剤が塗布されている。

【０００４】

この処理剤としては、種々のものが提案されている。例えば、特開昭６３－２７０８７７号公報には、レゾルシン－ホルムアルデヒド水溶性縮合体およびヨウ素価が１２０以下のニトリル基含有高飽和重合体から主としてなる組成物が提案されている。

【０００５】

また、特開平６－２１２５７２号公報には、レゾルシン－ホルムアルデヒド水溶性縮合体および、乳化処理後のニトリル基含有不飽和重合体を水素処理したヨウ素価が１２０以下のニトリル基含有高飽和重合体から主としてなる処理剤が提案されている。

【０００６】

さらに、特開平８－１２０５７３号公報には、レゾルシン－ホルムアルデヒド水溶性縮合体およびヨウ素価が１２０以下のニトリル基含有高飽和重合体から主としてなる組成物にアクリル酸塩を添加した処理剤が提案されている。

【０００７】

またさらに、特開平８－３３３５６４号公報には、ゴムと繊維との複合体に用いる接着剤組成物として、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（Ａ）のラテックスにレゾルシン－ホルムアルデヒド樹脂（Ｂ）と芳香族系エポキシ樹脂（Ｃ）とを配合してなる接着剤組成物が提案されている。

【０００８】

【特許文献１】 特開昭６３－２７０８７７号公報

【特許文献２】 特開平６－２１２５７２号公報

【特許文献３】 特開平８－１２０５７３号公報

【特許文献４】 特開平８－３３３５６４号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

上述した従来の処理剤によっても、ベルトの耐熱屈曲疲労性を左右する補強用繊維コードの耐熱性は、大幅に改善されてきている。しかしながら、ゴムベルトの使用される温度条件が低温域から高温域まで幅広い上、室温における屈曲疲労性や寸法安定性も重要な特性の一つである。

【００１０】

ヨウ素価が１２０以下のニトリル基含有高飽和重合体から主としてなる処理剤で被覆さ

れた従来からの補強用繊維コードは、高温雰囲気下でその耐熱性能を十分に発揮できる。しかし、補強用繊維コードを構成する繊維同士の擦れ合いによる接着や摩耗劣化に、さらなる改善の余地を残している。そのため、室温では摩耗劣化が起こりやすく、高い屈曲疲労性や寸法安定性を維持できない場合があった。

#### 【0011】

一方、ビニルピリジーンブタジエンスチレンターポリマーラテックスに由来する処理剤は、補強用繊維コードを構成する繊維同士の擦れ合いによる摩耗劣化には強く、室温での屈曲疲労性、寸法安定性は良好である。しかし、高温雰囲気下では、ポリマーが熱劣化で硬化するため、耐屈曲疲労性が劣ってしまうことになる。

#### 【0012】

そこで、本発明は、例えば、繊維コードで補強されたゴム製品において、高温条件下での耐熱耐屈曲疲労性、および室温での耐屈曲疲労性や寸法安定性を両立させる、繊維コード被覆用組成物、それを用いたゴム補強用繊維コード、およびそれを用いたゴム製品の提案を目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0013】

本発明は、請求項1に記載の発明として、  
ヨウ素価が120以下のニトリル基含有高飽和重合体ゴムラテックスと、  
フェノール樹脂と、  
レゾルシンーホルムアルデヒド水溶性縮合物とを、  
含むことを特徴とする繊維コード被覆用組成物である。

#### 【0014】

請求項2に記載の発明として、  
前記組成物は、さらに、前記高飽和重合体ゴムラテックスを除くゴムラテックスを含む  
請求項1に記載の繊維コード被覆用組成物である。

#### 【0015】

請求項3に記載の発明として、  
前記高飽和重合体ゴムラテックス 30～95%、  
前記ゴムラテックス 0～70%、  
前記フェノール樹脂 0.01～30%、  
前記レゾルシンーホルムアルデヒド水溶性縮合物 2～15%、  
である請求項1または2に記載の繊維コード被覆用組成物である。

#### 【0016】

請求項4に記載の発明として、  
前記組成物が、質量%で表示して、  
前記高飽和重合体ゴムラテックス 40～85%、  
前記ゴムラテックス 0～60%、  
前記フェノール樹脂 0.03～20%、  
前記レゾルシンーホルムアルデヒド水溶性縮合物 3～12%、  
である請求項3に記載の繊維コード被覆用組成物である。

#### 【0017】

請求項5に記載の発明として、  
前記ゴムラテックスは、ブタジエンスチレン共重合体ラテックス、ジカルボキシル化  
ブタジエンスチレン共重合体ラテックス、ビニルピリジーンブタジエンスチレンター  
ポリマーラテックス、イソプレンゴムラテックス、クロロプレンゴムラテックス、クロロ  
スルホン化ポリエチレンラテックス、ヨウ素価が120を超えるアクリロニトリルブタ  
ジエン共重合体ラテックスからなる群より選ばれた少なくとも1種類である請求項2～4  
のいずれか1項に記載の繊維コード被覆用組成物である。

#### 【0018】

請求項6に記載の発明として、

ヨウ素価が120以下のニトリル基含有高飽和重合体ゴムラテックスと、  
フェノール樹脂と、  
レゾルシンーホルムアルデヒド水溶性縮合物とを、  
含む組成物で被覆されていることを特徴とするゴム補強用繊維コードである。

【0019】

請求項7に記載の発明として、  
前記組成物は、さらに、前記高飽和重合体ゴムラテックスを除くゴムラテックスを含む  
請求項6に記載のゴム補強用繊維コードである。

【0020】

請求項8に記載の発明として、  
前記組成物は、質量%で表示して、  
前記高飽和重合体ゴムラテックス 30～95%、  
前記ゴムラテックス 0～70%、  
前記フェノール樹脂 0.01～30%、  
前記レゾルシンーホルムアルデヒド水溶性縮合物 2～15%、  
である請求項6または7に記載のゴム補強用繊維コードである。

【0021】

請求項9に記載の発明として、  
前記組成物は、質量%で表示して、  
前記高飽和重合体ゴムラテックス 40～85%、  
前記ゴムラテックス 0～60%、  
前記フェノール樹脂 0.03～20%、  
前記レゾルシンーホルムアルデヒド水溶性縮合物 3～12%、  
である請求項8に記載のゴム補強用繊維コードである。

【0022】

請求項10に記載の発明として、  
前記高飽和重合体ゴムラテックスを除く前記ゴムラテックスは、ブタジエーンスチレン  
共重合体ラテックス、ジカルボキシル化ブタジエーンスチレン共重合体ラテックス、ビニ  
ルピリジーンブタジエーンスチレンターポリマーラテックス、イソプレングムラテックス  
、クロロプレングムラテックス、クロロスルホン化ポリエチレンラテックス、ヨウ素価が  
120を超えるアクリロニトリルブタジエン共重合体ラテックスからなる群より選ばれ  
た少なくとも1種類である請求項7～9のいずれか1項に記載のゴム補強用繊維コードで  
ある。

【0023】

請求項11に記載の発明として、  
前記ゴム補強用繊維コードの繊維質量に対し、前記被覆用組成物が固形分量で5～40  
質量%の割合で被覆されている請求項6～10のいずれか1項に記載のゴム補強用繊維コ  
ードである。

【0024】

請求項12に記載の発明として、  
前記ゴム補強用繊維コードが、さらに別の被覆用組成物で被覆されている請求項6～1  
1のいずれか1項に記載のゴム補強用繊維コードである。

【0025】

請求項13に記載の発明として、  
前記繊維が、ガラス繊維、アラミド繊維または炭素繊維のうちのいずれかである請求項  
6～12のいずれか1項に記載のゴム補強用繊維コードである。

【0026】

請求項14に記載の発明として、  
請求項6～13のいずれか1項に記載のゴム補強用繊維コードで補強されたゴム製品で  
ある。



### 【0027】

以下に、本発明による被覆用組成物に含まれる成分について説明する。

(ニトリル基含有高飽和重合体ゴムラテックス)

本発明の被覆用組成物に含まれるニトリル基含有高飽和重合体ゴムラテックスとしては、ヨウ素価が120以下であることが、被覆用組成物の耐熱性の観点から必要である。好ましいヨウ素価としては0~100であり、より好ましくは0~50である。なお、ヨウ素価は、JIS K0070-1992に従って求めた値である。

### 【0028】

被覆用組成物におけるニトリル基含有高飽和重合体ゴムラテックスの割合は、30~95質量%の範囲が好ましい。より好ましい割合は、40~85質量%である。

この割合が、30質量%未満では、コードの耐熱性が十分に向上しない。一方、95質量%を超えると、必須成分であるレゾルシンーホルムアルデヒド水溶性縮合物の割合が、相対に減るので、ゴムとの接着性が劣ってくる。

### 【0029】

ニトリル基含有高飽和重合体ゴムラテックスとしては、以下のものが例示できる。

- (1) ブタジエンーアクリロニトリル共重合ゴム、イソプレンーブタジエンーアクリロニトリル共重合ゴム、イソプレンーアクリロニトリル共重合ゴムなどを水素化したもの
- (2) ブタジエンーメチルアクリレートーアクリロニトリル共重合ゴム、ブタジエンーアクリル酸ーアクリロニトリル共重合ゴムなどおよびこれらを水素化したもの
- (3) ブタジエンーエチレンーアクリロニトリル共重合ゴム、ブタジエンーエトキシエチルアクリレートービニルクロロアセテートーアクリロニトリル共重合ゴム、ブタジエンーエトキシエチルアクリレートービニルノルボルネンーアクリロニトリル共重合ゴム

なお、これらのゴムラテックスは、通常の重合手法や通常の水素化法によって得られる。

このようなラテックスとしては、ゼットポールラテックス2020（日本ゼオン製、商品名、ヨウ素価28）が好適に使用できる。

### 【0030】

(ゴムラテックス)

本発明の被覆用組成物において、上述した高飽和重合体ゴムラテックスを除くゴムラテックスは必須ではないが、コードの柔軟性やコードーベルト間の接着力が要求される場合に、含ませることが好ましい。本発明の被覆用組成物において、高飽和重合体ゴムラテックスを除くゴムラテックスを含ませる場合、その割合は70質量%以下であることが好ましい。より好ましい割合は、60質量%以下である。一方、この割合が80質量%を超えると、十分な耐熱耐屈曲性が得られない。

### 【0031】

上述した高飽和重合体ゴムラテックスを除くゴムラテックスとしては、以下のものを例示できる。すなわち、ブタジエンスチレン共重合体ラテックス、ジカルボキシル化ブタジエンスチレン共重合体ラテックス、ビニルピリジンーブタジエンスチレンターポリマーラテックス、イソプレンゴムラテックス、クロロプレンゴムラテックス、クロロスルホン化ポリエチレンラテックス、ヨウ素価が120を超えるアクリロニトリルーブタジエン共重合体ラテックス等である。

### 【0032】

(フェノール樹脂)

本発明の被覆用組成物において、フェノール樹脂は、コードの擦れ合いによる摩耗劣化を防ぐためやコードの接着力向上に、必須の成分である。

被覆用組成物におけるフェノール樹脂の割合は、0.01~30質量%であることが好ましい。より好ましい割合は、0.03~20質量%である。

フェノール樹脂の割合が0.01質量%未満の場合は、コードとマトリクスであるゴムとの接着力向上に効果がなく、一方、30質量%を超えた場合は、被覆用組成物による被覆が硬くなりすぎ、逆に屈曲疲労性に悪影響を及ぼす。

### 【0033】

本発明の被覆用組成物において、フェノール樹脂に加えて、ポリウレタン樹脂、ユリア樹脂、メラニン樹脂やエポキシ樹脂を混合して使用することもできる。

### 【0034】

(レゾルシンーホルムアルデヒド水溶性縮合物)

本発明の被覆用組成物において、レゾルシンーホルムアルデヒド水溶性縮合物(以下、RFということもある)は、ゴムとの接着性を得るために必須の成分である。

被覆用組成物におけるRFの割合は、2～15質量%であることが好ましい。より好ましい割合は、3～12質量%である。

このRFの割合が2質量%未満の場合は、マトリクスであるゴムとの接着性が得られなくなる。一方、その割合が15質量%を超えた場合には、フェノール樹脂と同様に、被覆用組成物による被覆が硬くなりすぎ、逆に屈曲疲労性に悪影響を及ぼす。

### 【0035】

本発明に用いられるレゾルシンーホルムアルデヒド水溶性縮合物としては、レゾルシンとホルムアルデヒドを水酸化アルカリ、アミンなどのアルカリ性触媒の存在下で反応させて得られるレゾール型や、酸触媒で反応させるノボラック型等の水溶性付加縮合物が好適に使用できる。特に、レゾルシン(R)とホルムアルデヒド(F)の反応モル比が、R:F=2:1～1:3の割合で反応させたものが望ましい。

### 【0036】

(被覆用組成物の被覆量)

本発明において、ゴム補強用繊維コードの繊維質量に対し、被覆用組成物が固形分量として5～40質量%の割合で被覆されていることが好ましい。さらに、この割合が、10～35質量%であることがより好ましい。

### 【0037】

この固形分量の割合があまり低いと、補強用繊維コードへの被覆量が不十分となる。また、この割合が高すぎると、補強用繊維コードへの被覆量の制御が難しくなり、均一な被覆とすることが困難になる。補強用繊維コードへの被覆量は、繊維の種類によって適切に設定する必要がある。例えば、ガラス繊維の場合、被覆用組成物の被覆量は、5～35質量%が好ましい。

### 【0038】

本発明における被覆用組成物の塗布溶液は、必要に応じてpHを調整するための塩基、例えばアンモニアを含有することができる。さらに、安定剤、増粘剤、老化防止剤等も含有することができる。また、溶媒としての水を含んでもよい。

### 【0039】

本発明に使用される補強用繊維としては、用いられるゴム製品に必要な強度を有するものであればよく、特に限定されるものではない。例えば、ガラス繊維、アラミド繊維、炭素繊維等が好適に使用される。

### 【0040】

本発明によるゴム補強用繊維コードの製造方法について、以下に説明する。

まず、補強用繊維を上述した被覆用組成物の塗布溶液の中に浸漬し、過剰分の溶液を除去して、繊維表面にこの組成物を被覆する。このとき、必要に応じてこれを熱乾燥してもよい。

### 【0041】

なお、処理される繊維には、紡糸時に施される収束剤が塗布されていてもよい。さらに、被覆用組成物との馴染みを持たせるためや接着性向上の目的で、前処理剤が塗布されていてもよい。

### 【0042】

次いで、被覆用組成物が被覆された繊維を所望の本数集めて、撚りを施して、繊維コードを得る。補強用繊維の合糸および撚糸に用いる装置としては、特に限定されるものではないが、リング撚糸機やフライヤー撚糸機、撚り線機等が使用できる。

# 【0043】

また、その際の撚り数は、使用する繊維によって適切な撚り数を設定する必要がある。例えば、ガラス繊維コードの場合、 $(0.25 \sim 10.0) / 25 \text{ mm}$ の撚り数が好適である。さらに、コードの太さや仕様に合わせて、合糸段階を何回かに分けて撚りをかけてもかまわない。また、その撚り方向も限定されない。例えば、ガラス繊維コードの場合、合糸を2段階に分け、繊維を数本束ねて下撚りした子縄を作り、さらに子縄を数本束ねて上撚りして、繊維コードにすることが好ましい。

# 【0044】

本発明において、被覆用組成物が被覆された繊維コードには、必要によりさらに別の被覆用組成物が塗布されてもよい。別の被覆用組成物の種類は特に限定されないが、クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)と架橋剤を用いたものなど、マトリクスとなるゴムの種類に応じて、各種の周知のものが使用できる。

# 【発明の効果】

# 【0045】

本発明による繊維コード被覆用組成物は、以上のような構成により、マトリクスとなるゴムと補強用繊維コードとを、強力に接着・結合できる。その結果、得られる繊維コードで補強されたゴム製品は、室温雰囲気での屈曲疲労性や寸法安定性を有し、かつ高温雰囲気での耐熱耐屈曲疲労性をも併せ持つ。

# 【0046】

また、本発明による繊維コードは、広範囲な温度条件で屈曲応力を受ける、例えば自動車用タイミングベルトの補強用として、きわめて好適である。

# 【発明を実施するための最良の形態】

# 【0047】

(実施例1～5)

直径 $9 \mu\text{m}$ の無アルカリガラスのフィラメントを紡糸し、これを集束剤により集束して33.7テックスのガラス繊維を得た。このガラス繊維を3本合糸させ、表1に示した被覆用組成物(固形分含有量30質量%)を含浸させて熱処理し、ゴム補強用ガラス繊維コードを得た。なお、表では、塗布溶液の成分とともに、被覆用組成物としての固形分量比(質量%)も示した。なお、塗布溶液として、pH調整のためのアンモニア( $\text{NH}_4\text{OH}$ )水と、溶媒としての水を含んでいる。

# 【0048】

(表1)

塗布溶液成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
A成分(質量部)	49.5	65.0	11.0	57.0	46.0
(固形分量比%)	(65)	(85)	(40)	(76)	(60)
B成分(質量部)	16.5	1.0	45.0	13.0	12.5
(固形分量比%)	(23)	(3)	(48)	(17)	(15)
C成分(質量部)	4.5	4.5	4.5	0.5	12.0
(固形分量比%)	(7)	(7)	(7)	(1)	(20)
D成分(質量部)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)
$\text{NH}_4\text{OH}$ 水	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
水	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0

A成分：ニトリル基含有高飽和重合体ゴムラテックス(固形分 40%含有)

B成分：ビニルピリジーン-ブタジエンスチレンターポリマーラテックス(固形分 40%含有)

C成分：フェノール樹脂(固形分 50%含有)

D成分：レゾルシンーホルムアルデヒド水溶性縮合体（固形分 50%含有）

【0049】

このとき、被覆用組成物の被覆量が、ガラス繊維に対して20質量%（固形分量）となるように調整した。このガラス繊維を2.0回/25mmに下撚り後、下撚りしたガラス繊維を11本合せて、2.0回/25mmで上撚りして、ゴム補強用コードを作製した。

【0050】

次に、表2に示す配合を有し、幅10mm、長さ300mm、厚さ1mmのマトリクスゴムシートの上に、長さ300mmの上述の補強用繊維コードを1本並べ、次いでその上に同じ寸法のマトリクスゴムシートを重ねて、表裏両面からゴムシートを150℃で20分間プレス加硫して、平板で帯状のゴム試験片を作製した。

【0051】

（表2）

水素化アクリルニトリルブタジエンゴム	100質量部
亜鉛華1号	5質量部
ステアリン酸	1.0質量部
HAFカーボン	60質量部
トリオクチルトリメリテイト	10質量部
4,4-( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	1.5質量部
2-メルカプトベンズイミダゾール亜鉛塩	1.5質量部
硫黄	0.5質量部
テトラメチルチウラムスルフィド	1.5質量部
シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアミド	1.0質量部

【0052】

このゴム試験片を屈曲試験機にかけ、繰り返し屈曲させて、耐屈曲疲労特性評価を行った。評価条件は、室温と140℃の雰囲気下で、それぞれ20,000回往復動させて屈曲した。この屈曲試験の前後における引張強度（コード1本あたり）を測定しその比率を、引張強度保持率（%）とした。この引張強度保持率の値が高いほど、耐屈曲疲労性が優れていることを示す。また、コードに対して400Nの負荷を与えたときの屈曲試験の前後における伸びをそれぞれ測定し、%で表した。この伸びが小さいほど、寸法安定性に優れていることを示す。さらに、試験の前後における伸び変化率も算出した。それらの結果を表3に示す。なお、コードの線径も測定した。

【0053】

また、接着強度試験として、表2に示したマトリクスゴムシート上に、長さ200mmのコードを、幅25mmとなるように並べ、150℃で20分間プレス加硫して、ゴム試験片を得た。これで剥離して、接着強度を測定した。この接着強度は、幅25mmの試験片における値である。

【0054】

（表3）

	番手 (g/1000m)	線径 (mm)	強度 (N)	強度保 持率(%) RT/140	負荷伸び 試験前(%)	負荷伸び 試験後(%) RT/140	伸び変化 率(%) RT/140	接着強度 (N/25mm)
実施例1	1430	1.05	880	81/62	1.6	1.6/1.6	0/0	219
実施例2	1450	1.09	870	89/62	1.5	1.6/1.7	7/13	191
実施例3	1440	1.04	900	53/59	1.5	1.4/1.6	-7/7	197
実施例4	1460	1.06	880	82/60	1.6	1.8/1.8	13/13	177
実施例5	1440	1.08	890	75/60	1.6	1.6/1.5	0/-6	216

実施例 6	1450	1.09	920	85/88	1.6	1.6/1.6	0/0	241
-------	------	------	-----	-------	-----	---------	-----	-----

RT：室温での試験結果、140：140℃での試験結果

負荷伸び：コードに対して400N負荷を与えたときの伸び

伸び変化率： $\{ (\text{屈曲試験前の伸び}(\%) / \text{屈曲試験後の伸び}(\%)) - 1 \} \times 100 (\%)$

【0055】

(実施例6)

実施例1で得たゴム補強用コードに、さらに表4に示す組成を有する第2被覆用組成物の溶液を塗布して乾燥させて、ゴム補強用コードを作製した。なお、繊維コードに対する第2被覆用組成物の被覆量は、5質量%であった。この実施例6によるゴム補強用コードも、上述の実施例と同様にして、ゴム試験片を作製して各試験に供した。

【0056】

(表4)

メチレンビス(4-フェニルイソシアネート)	4.5質量部
CSM	5.25質量部
p-ジニトロソベンゼン	2.25質量部
カーボンブラック	3.0質量部
キシレンとトリクロルエチレンの混合溶媒*	85.0質量部

\*：キシレンとトリクロルエチレンの混合比(質量比) = 1.5 : 1.0

【0057】

(比較例1)

この比較例1では、実施例1のガラス繊維の被覆用組成物を表5の組成のものに代えて、補強用繊維コードを作製した。この比較例1は、ニトリル基含有高飽和重合体ゴムラテックスを除くゴムラテックスと、フェノール樹脂を含まない例である。この比較例1や後述の比較例2, 3, 4によるゴム補強用コードも、上述の実施例と同様にして、ゴム試験片を作製して各試験に供した。評価結果を表6に示す。

【0058】

(表5)

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
A成分(質量部)	71.5	0.0	10.0	58.0
(固形分量比%)	(97)	(0)	(13)	(77)
B成分(質量部)	0.0	49.5	56.0	13.5
(固形分量比%)	(0)	(60)	(75)	(20)
C成分(質量部)	0.0	21.0	4.5	0.0
(固形分量比%)	(0)	(35)	(7)	(0)
D成分(質量部)	2.0	3.0	3.0	2.0
(固形分量比%)	(3)	(5)	(5)	(3)
NH <sub>4</sub> OH水	1.5	1.5	1.5	1.5
水	25.0	25.0	25.0	25.0

A成分：ニトリル基含有高飽和重合体ゴムラテックス(固形分 40%含有)

B成分：ビニルピリジーン-ブタジエンスチレンターポリマーラテックス(固形分 40%含有)

C成分：フェノール樹脂(固形分 50%含有)

D成分：レゾルシン-ホルムアルデヒド水溶性縮合体(固形分 50%含有)

【 0 0 5 9 】

(表 6)

	番手 (g/1000m)	線径 (mm)	強度 (N)	強度保 持率 (%) RT/140	負荷伸び 試験前 (%)	負荷伸び 試験後 (%) RT/140	伸び変化 率 (%) RT/140	接着強度 (N/25mm)
比較例 1	1470	1.07	890	80/88	1.5	1.8/1.8	20/20	161
比較例 2	1440	1.06	900	82/45	1.5	1.4/1.6	-7/ 7	228
比較例 3	1440	1.04	900	80/46	1.5	1.4/1.6	-7/ 7	209
比較例 4	1430	1.06	890	80/79	1.5	1.8/1.8	20/20	168

【 0 0 6 0 】

(比較例 2)

この比較例 2 では、実施例 1 のガラス繊維の被覆用組成物を、表 5 に示した組成のものに代えて、補強用繊維コードを作製した。この比較例 2 は、ニトリル基含有高飽和重合体ゴムラテックスを含まない例である。評価結果を表 6 に示す。

【 0 0 6 1 】

(比較例 3)

この比較例 3 では、実施例 1 のガラス繊維の被覆用組成物を、表 5 に示した組成のものに代えて、補強用繊維コードを作製した。この比較例 3 は、ニトリル基含有高飽和重合体ゴムラテックスを少量、ニトリル基含有高飽和重合体ゴムラテックス以外のゴムラテックスを多量に含んだ例である。評価結果を表 6 に示す。

【 0 0 6 2 】

(比較例 4)

この比較例 4 では、実施例 1 のガラス繊維の被覆用組成物を、表 5 に示した組成のものに代えて、補強用繊維コードを作製した。この比較例 4 は、フェノール樹脂を含まない例である。評価結果を表 6 に示す。

【 0 0 6 3 】

以上の結果より、本発明によるゴム補強用繊維コードで補強されたゴムは、実施例 1 ～ 5 の結果から、比較例 2 , 3 における屈曲疲労性を改善しつつ、比較例 1 , 4 よりも伸びの変化率が低く寸法安定性に優れていることが分かった。また、本発明によるゴム補強用繊維コードは、ゴムとの接着強度も優れていることが分かった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 例えば、繊維コードで補強されたゴム製品に好適に使用され、高温条件下での耐熱耐屈曲疲労性、および室温での耐屈曲疲労性や寸法安定性を、より向上させるゴム補強用繊維コードを提案する。

【解決手段】 ヨウ素価が120以下のニトリル基含有高飽和重合体ゴムラテックスと、前記高飽和重合体ゴムラテックスを除くゴムラテックスと、フェノール樹脂と、レゾルシン-ホルムアルデヒド水溶性縮合物とを、含むことを特徴とする繊維コード被覆用組成物である。さらに、この組成物で被覆されていることを特徴とするゴム補強用繊維コードである。

【選択図】 なし

## 出願人履歴

0 0 0 0 0 4 0 0 8

20001214

住所変更

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号

日本板硝子株式会社

0 0 0 0 0 4 0 0 8

20040701

住所変更

東京都港区海岸二丁目 1 番 7 号

日本板硝子株式会社